

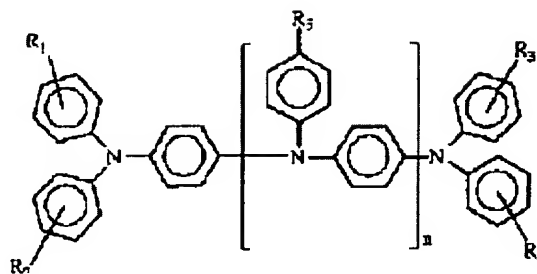
# ORGANIC THIN FILM EL ELEMENT

**Patent number:** JP9151371  
**Publication date:** 1997-06-10  
**Inventor:** ITO YUICHI; OGINO KENJI; SATO HISAYA  
**Applicant:** TOPPAN PRINTING CO LTD  
**Classification:**  
 - international: C09K11/06; C09K11/00; H05B33/14  
 - european:  
**Application number:** JP19950312576 19951130  
**Priority number(s):** JP19950312576 19951130

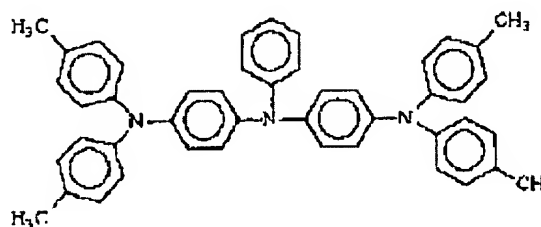
Report a data error here

## Abstract of JP9151371

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an organic thin film EL element which contains a low- or high-molecular weight compound based on a specific chemical structure in the organic thin film layer, enables high-intensity luminescence with a lowered voltage and has high heat resistance and a high glass transition point. **SOLUTION:** This EL element contains a low- or high-molecular-weight compound based on a chemical structure of formula I (R1 -R5 are each H, methyl, methoxy, an aryl such as phenyl, trifluoromethyl, hydroxy, hydroxymethyl, formyl, amino or the like; (n) is 1, 2) in its organic thin film layer. The compound of formula I is, for example, a compound of formula II. The organic thin film EL element desirably contain the compound of formula I and at least one other low-molecular-weight hole transport material with a molecular weight of 245-2,000 in the hole transport layer.



I



II

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-151371

(43) 公開日 平成9年(1997)6月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06		9280-4H	C 0 9 K 11/06	Z
	11/00	9280-4H	11/00	A
H 0 5 B 33/14			H 0 5 B 33/14	

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平7-312576

(22) 出願日 平成7年(1995)11月30日

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 伊藤 祐一

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 荻野 賢司

東京都小金井市中町2-24-16 東京農工大学内

(72) 発明者 佐藤 壽彌

東京都小金井市中町2-24-16 東京農工大学内

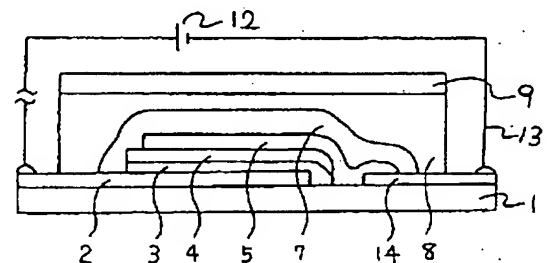
(54) 【発明の名称】 有機薄膜EL素子

(57) 【要約】

【目的】従来の有機薄膜EL素子用正孔注入輸送材料を用いた場合よりも低電圧で高輝度発光を可能とし、ガラス転移温度が高く耐熱性がある有機薄膜EL素子を提供すること。

【解決手段】少なくとも有機発光層を含む1層以上の有機薄膜層を介在して構成される有機薄膜EL素子において、(化1)で示される構造を基にした低分子または高分子化合物を有機薄膜層中に有することを特徴とする有機薄膜EL素子を提供するものであり、(化2)で示される化合物を有機薄膜層中に有することを特徴とし、

(化1)で示した化合物と、他の1種以上の分子量245~2000以下の低分子正孔輸送材料を正孔注入輸送層中に有することを特徴とする。

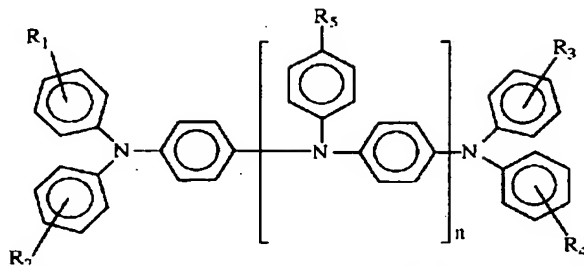


【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも有機発光層を含む1層以上の有機薄膜層を介在して構成される有機薄膜EL素子におい

て、

【化1】

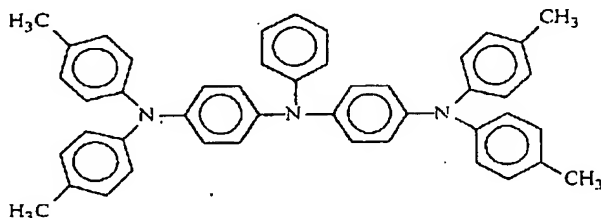


(ここで、R1～R5は水素、メチル基、メトキシ基、フェニル基等のアリール基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシ基、ヒドロキシメチル基、ホルミル基、アミノ基、重合性の2重結合またはエポキシ環をもつ基、または(化1)中のフェニル基に縮合するベンゼン環からそれぞれ独立に選ばれる基である。nは1または2。)で

示される構造を基にした低分子または高分子化合物を有機薄膜層中に有することを特徴とする有機薄膜EL素子。

【請求項2】

【化2】



で示される化合物を有機薄膜層中に有することを特徴とする請求項1記載の有機薄膜EL素子。

【請求項3】 前記(化1)で示した化合物と、分子量245～2000以下の他の低分子正孔輸送材料1種以上とを、正孔注入輸送層中に有することを特徴とする請求項1あるいは2記載の有機薄膜EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 当発明は、有機薄膜のエレクトロミネセンス(以下単にELという)現象を利用した有機薄膜EL素子に関するものであり、薄型ディスプレイ等に利用できる。

【0002】

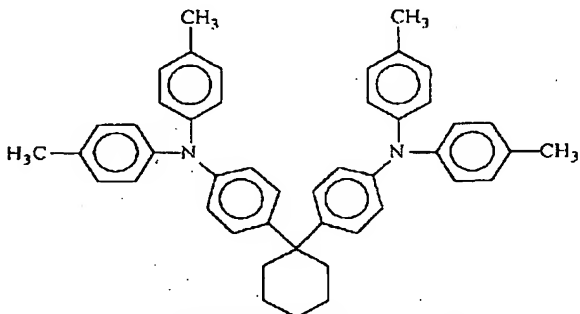
【従来の技術】 有機薄膜EL素子は、イーストマン・コダック社のC. W. Tang等により記された特開昭59-194393号公報、特開昭63-264692号公報、特開昭63-295695号公報、アプライド・フィジックス・レター第51巻第12号第913頁(1987年)、およびジャーナル・オブ・アプライドフィジックス第65巻第9号第3610頁(1989年)、また、大阪大学の城田等により記されたアプライド・フィジックス・レター第65巻第7号第807頁(1994年)によれば、一般的には陽極、有機正孔注入輸送層、有機発光層、陰極の順に構成され、以下のように作

られている。

【0003】 図1に示すように、まず、ガラスや樹脂フィルム等の透明絶縁性の基板(1)上に、蒸着、イオンプレーティング又はスパッタリング法等でインジウムとスズの複合酸化物(以下ITOという)の透明導電性被膜の陽極(2)が形成される。次に有機正孔注入輸送層(3)として、銅フタロシアニン(以下CuPcと略す)、あるいは

【0004】

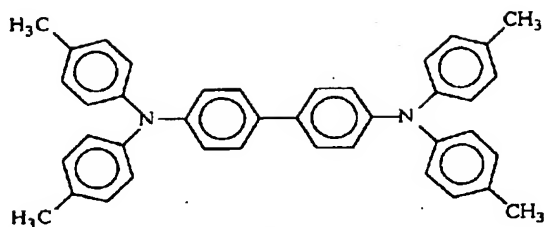
【化3】



【0005】 で示される化合物1, 1-ビス(4-ジ-ポートリルアミノフェニル)シクロヘキサン(融点181.4℃～182.4℃)、あるいは

【0006】

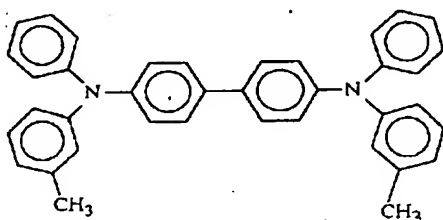
【化4】



【0007】で示される化合物N, N', N', N'-テトラ-p-トリル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン (融点120℃) や

【0008】

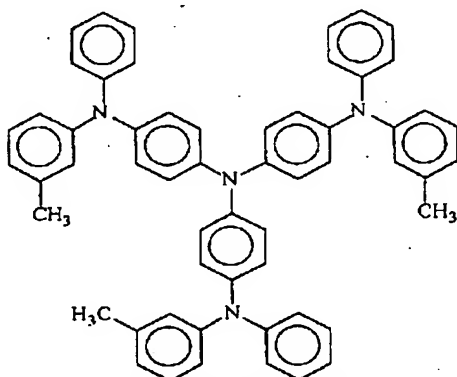
【化5】



【0009】で示される化合物N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン (融点159~163℃; 以下TPPDと略す) 等のテトラアリールジアミン、あるいは

【0010】

【化6】



【0011】で示される化合物4, 4', 4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン (以下m-MTDATAと略す) 等を、100nm程度以下の厚さに単層または積層して蒸着して形成する。

【0012】次に有機正孔注入輸送層(3)上にトリス(8-キノリノラート)アルミニウム (以下Alqと略す) 等の有機蛍光体を100nm程度以下の厚さで蒸着

し、有機発光層(4)を形成する。最後にその上に陰極(5)としてMg:Ag、Ag:Eu、Mg:Cu、Mg:In、Mg:Sn等の合金を共蒸着法により200nm程度蒸着する。

【0013】以上のように作られた素子は、透明電極側を陽極として直流低電圧を印加することにより発光層に正孔と電子が注入され、その再結合により発光する。陰極にMg:Ag合金を用いたEL素子では、7~15V程度の電圧で1000cd/m<sup>2</sup>以上の輝度が得られる。有機発光層中にクマリン系、ピラン系等の蛍光量子収率の高い蛍光色素を共蒸着等の方法でドーピングすれば、ELの輝度はさらに2倍以上に高めることも知られている。

【0014】正孔輸送材料として通常用いられるCuPcは耐熱性が高く、また固体膜の仕事関数(理研計器(株)製表面分析装置「AC-1」で測定)が約5.2eVと小さいため、仕事関数が4.6~5.0eV程度のITOからの正孔注入効率は良い。しかし、可視光線波長領域の吸収が大で光の取り出し効率が低い、結晶性が強く凸凹な膜に成り易い、最低空分子軌道(LUMO)のエネルギーレベルが低く発光層中の励起電子の閉じこめ能力が低い、等の問題があった。

【0015】また、(化3)~(化5)で示した化合物は、非晶質で平滑な蒸着膜が得られ、発光層中の励起電子を閉じこめるのに十分小さい電子親和力[最低空分子軌道(LUMO)のエネルギーレベル]を持ち、可視波長領域での吸収もない。

【0016】しかし、仕事関数が約5.4~5.7eV程度と大きく、仕事関数4.8eV程度のITOを用いた場合、エネルギーギャップが大きいため正孔注入効率が低く、駆動電圧が高くなる問題があった。

【0017】この点を改善するため、(化6)で示されるm-MTDATAは、仕事関数が約5.1eV程度なので仕事関数4.8eV程度のITOからのエネルギーギャップが小さい。

【0018】しかし、MTDATAは分子量が大きく、高い蒸着源温度を要し、抵抗加熱蒸着ボート中で黒く変質してくる恐れがあった。さらに、ガラス転移温度が75℃と低いため、封止等の素子作製中に蒸着源からの輻射熱により基板温度が上がり結晶化しやすい問題もあった。

【0019】自動車のイルミネーション用としては自動車用電池の電圧12Vで数千cd/m<sup>2</sup>以上の高輝度が望まれ、また、腕時計用LCDのバックライト等の用途としてはLi電池の3Vの電圧で使える40cd/m<sup>2</sup>以上高輝度なEL素子が望まれる。そこで、そのようなEL素子を実現するため、正孔注入効率が高くEL素子の低電圧駆動が可能な新たな正孔注入輸送材料が求められている。また、蒸着源中で変質せずに蒸着可能で、ガラス転移温度もm-MTDATAよりも高く耐熱性が高

い新たな正孔注入輸送材料が求められている。

#### 【0020】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、これらの問題を解決するためになされたものであり、その課題とするところは、従来の有機薄膜EL素子用正孔注入輸送材料を用いた場合よりも低電圧で高輝度発光を可能とし、ガラス転移温度が高く耐熱性がある有機薄膜EL素子を提供することにある。

#### 【0021】

【課題を解決するための手段】本発明において、前記課題を解決するために、少なくとも有機発光層を含む1層以上の有機薄膜層を介在して構成される有機薄膜EL素子において、(化1)で示される構造を基にした低分子または高分子化合物を有機薄膜層中に有することを特徴とする有機薄膜EL素子を提供するものであり、また(化2)で示される化合物を有機薄膜層中に有することを特徴とし、(化1)で示した化合物と、分子量245以上2000以下の他の低分子正孔輸送材料1種以上とを、正孔注入輸送層中に含有することを特徴とする有機薄膜EL素子を提供するものである。

【0022】以下に、本発明の有機薄膜EL素子の構成を、図1～3に基いて説明する。図1は、本発明における有機薄膜EL素子を、基板(1)上に陽極(2)、正孔注入輸送層(3)、有機発光層(4)、陰極(5)、封止層(7)の順に構成し、接着性材料(8)にて封止板(9)を接着して密封した場合の例であり、本発明における一般式(化1)で表せる化合物を正孔注入輸送層(3)に用いることができる。

【0023】図2は、正孔注入輸送層が2層構成の場合であり、第1正孔注入輸送層(10)として本発明における一般式(化1)で表せる化合物を用い、第2正孔注入輸送層(11)として第1正孔注入輸送層(10)の仕事関数と有機発光層(4)の仕事関数の間の仕事関数の値を持ち、かつ有機発光材料の励起状態を失活させない有機発光材料との相性が良い第2正孔注入輸送層(11)を用いることで有機発光層(4)への正孔注入効率が向上し、低電圧でEL発光が得られるようになる。本発明における一般式(化1)で表せる化合物を含む層は、その仕事関数と発光層との相性によって第1正孔注入輸送層(10)または第2正孔注入輸送層(11)のどちらか、または両方の層に用いることもできる。

【0024】さらに、図3は、有機発光層(4)と陰極(5)間に、発光層よりも大きな仕事関数を持ち陰極への正孔の漏れを阻止する能力と、陰極と発光層の電子親和力との間の電子親和力を持ち陰極から発光層への効率的な電子注入能力を有する有機電子注入輸送層(6)を設け、素子を構成した場合である。同様の構成を基板上に陰極から逆の順に構成することもできる。

#### 【0025】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態につき

説明する。基板(1)としては、ガラスやポリエーテルスルホン等のプラスチックフィルムなどの透明絶縁性材料が使用可能である。基板(1)には、コントラストや耐性向上のため着色したり、円偏光フィルター、多層膜反射防止フィルター、紫外線吸収フィルター、RGBカラーフィルター、蛍光波長変換フィルター、シリカコーティング層等を内外面に設けても良い。

【0026】陽極(2)としては、基板(1)上にITOや酸化亜鉛インジウムまたは酸化亜鉛アルミニウムのような透明導電性物質を真空蒸着やイオンプレーティングまたはスパッタリング法等で被覆した微結晶または非晶質の透明導電膜、または低抵抗化のため10nm程度の厚さの銀や銅または銀と銅の合金をITO、酸化亜鉛インジウム、酸化チタン、酸化錫等の非晶質または微結晶透明導電膜で挟んだ構造の透明導電膜が使用できる。通常、表面抵抗1～50Ω/□、可視光線透過率50%以上の透明電極を用いることが望ましい。その他、金やプラチナを薄く蒸着した半透明電極やポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン等の導電性高分子を被覆した半透明電極等も用いることができる。

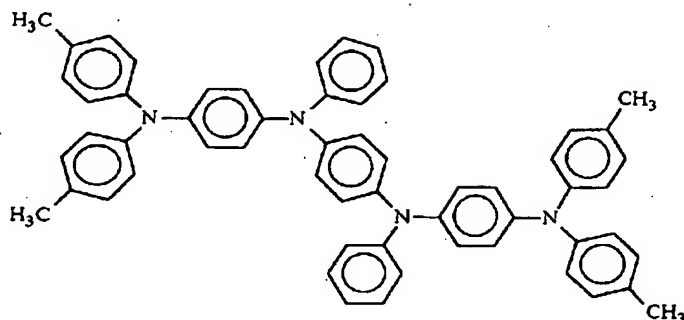
【0027】しかし、別の場合には、陽極(2)は不透明で、陰極(5)を透明電極もしくは半透明電極とすることもできる。その際の陽極(2)としては、仕事関数の値の大きい金、プラチナ、パラジウム、ニッケル等の金属板、シリコン、ガリウムリン、硫化亜鉛等の金属硫化物、非晶質または微結晶炭化シリコン等の仕事関数が4.6eV以上の半導体基板、もしくはそれらの金属や半導体を絶縁性の基板(1)上に被覆したものを使用する。陰極金属層は一部を10nm程度以下の厚さにすれば透光性とすることができる。陰極(5)も不透明であれば、有機発光層(4)の少なくとも一端が透明である必要がある。

【0028】次に本発明における有機正孔注入輸送層(3)を陽極(2)上に形成する。本発明の有機EL素子は、正孔注入輸送層に、一般式(化1)で示す化合物を含む層を用いることができる。一般式(化1)で示す化合物は、パラ位で重合したアニリン3量体または4量体に相当する化学構造であるため、カチオンラジカルが分子内で非局在化し易いため、分子内での速い正孔移動と小さい仕事関数を実現している。かつ、すべてのN原子がアリール基で置換された構造を持つ為、非晶質な膜を形成することができる。

【0029】式(化1)で示される化合物の具体例としては、(化2)で示される化合物があげられるが、特にこの例に本発明が限定されるわけではない。(化2)で示される化合物は、ガラス転移温度90℃(DSCで20℃/minの昇温速度で測定)、仕事関数5.2eV、エネルギーギャップ3.1eVで、蒸着中に変質せずに成膜できる。得られた膜はm-MTDATAより10℃以上ガラス転移温度が高いため、結晶化し難く平滑

で透明な膜となる。

【0030】(化2)で示される化合物は、N-(4-ヨードフェニル)-ビス(4-メチルフェニル)アミンとアニリンをウルマン反応させることにより得られる。



【0032】で示される化合物も得られる。

【0033】(化1)の仕事関数(HOMOのエネルギーレベル)、LUMOのエネルギーレベル(仕事関数からエネルギーギャップを引いた値)は、陽極や発光層等の(化1)を含む層と接する層の仕事関数に合わせて、置換基の種類を変えることによって変化させることができる。

【0034】例えば(化2)の原料中の4-メチルフェニル基の代わりにトリフルオロメチルフェニル基、ピフェニル基、ナフチル基等の入った原料を用いて合成した場合、トリフルオロメチルフェニル基等の電子吸引性基を導入すると、仕事関数と電子親和力が大きくなり、エ

同様にジフェニル-p-フェニレンジアミンとアニリンから

【0031】

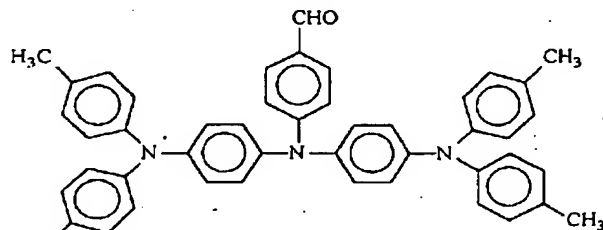
【化7】

ネルギーギャップはあまり変わらず、HOMOとLUMOのエネルギーレベルが下がる。一方、ビフェニル基やナフチル基のように共役を拡大させる基を置換すると、仕事関数はあまり変わらないが、電子親和力が大きくなりエネルギーギャップが小さくなりLUMOのエネルギーレベルが引き下げられる。(化1)の化合物はガラス転移温度を上げ、耐熱性を増すために以下のように架橋または高分子化、2量体化して用いることもできる。

(化2)で示す化合物をVilsmeier反応でホルミル化して得られる

【0035】

【化8】

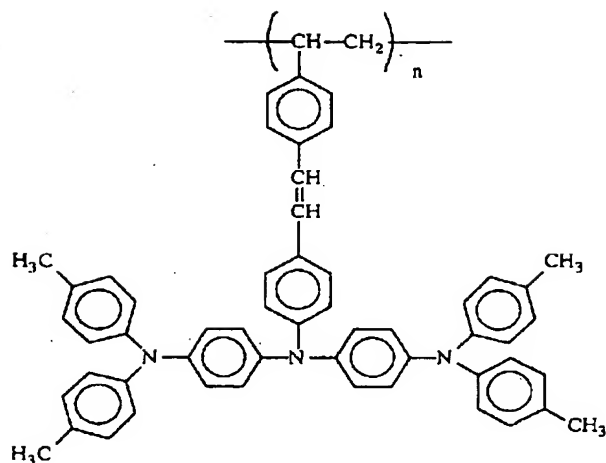


【0036】で示す化合物からは、クロロメチルスチレンとトリフェニルホスフィンとを反応させて得たホスホニウム塩と、Na等の塩基存在下、Wittig反応させることにより、モノマー(シス、トランス混合体)が合成できる。

【0037】得られたモノマーをベンゼン等を溶媒としてアゾイソブチロニトリル等の重合開始剤でラジカル重合を行えば、

【0038】

【化9】

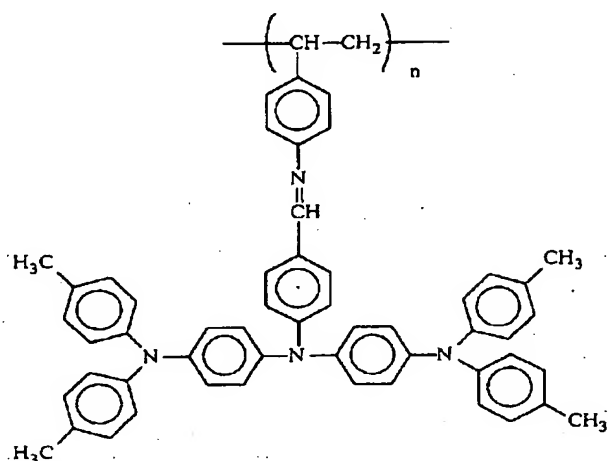


【0039】で示す本発明者らが特願平7-65611号公報で述べた重合体を得られる。この重合体は再沈殿により精製後、トルエン等の有機溶媒に溶かしてスピコートすることにより成膜することができる。得られた膜は熱処理し、トランス体に変換する事も可能である。また、クロロメチルスチレンのホスホニウム塩の代わり

に4-アミノスチレンを用いて室温、窒素下、24時間程度反応させると、特願平7-65611号公報で述べたアゾメチン結合のモノマーが得られ、ラジカル重合等により同様に

【0040】

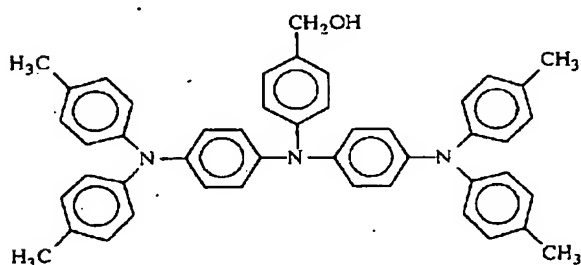
【化10】



【0041】の構造の重合体を得られる。(化8)で示す化合物のホルミル基を還元して得られる

【0042】

【化11】

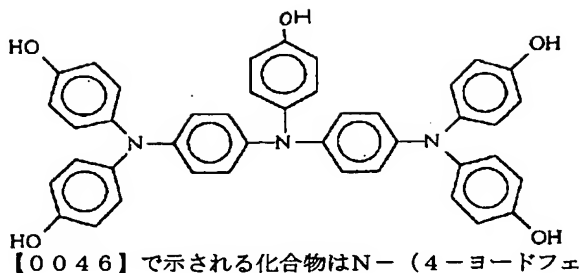


【0043】で示す化合物は、塩化アクリロイル、塩化グリシジル、クロロメチルスチレン、塩化シンナモイル等と反応させ重合性官能基を導入後、光や熱で重合可能である。またポリジクロロフォスファゼンと反応させ、本発明者らが特願平4-115084号公報で述べたポリフォスファゼン化合物とすることも可能である。

【0044】また、

【0045】

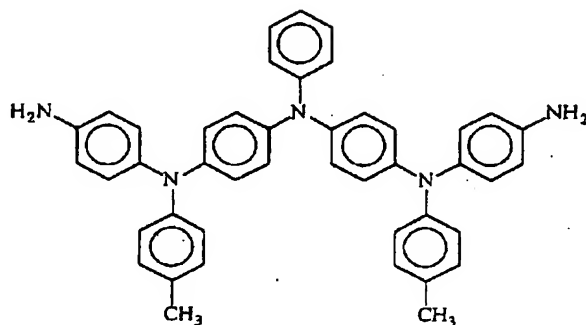
【化12】



ニル)-ビス(4-メトキシフェニル)アミンとp-アニシジンをウルマン反応させた後、メトキシ基をエーテル分解することにより得られる。この化合物は塩化アクリロイル、塩化グリシジル、クロロメチルスチレン、塩化シンナモイル等と反応させ重合性官能基を導入後、熱、光、酸や塩基で架橋し耐熱性の高い膜を得ることも可能である。また、

【0047】

【化13】

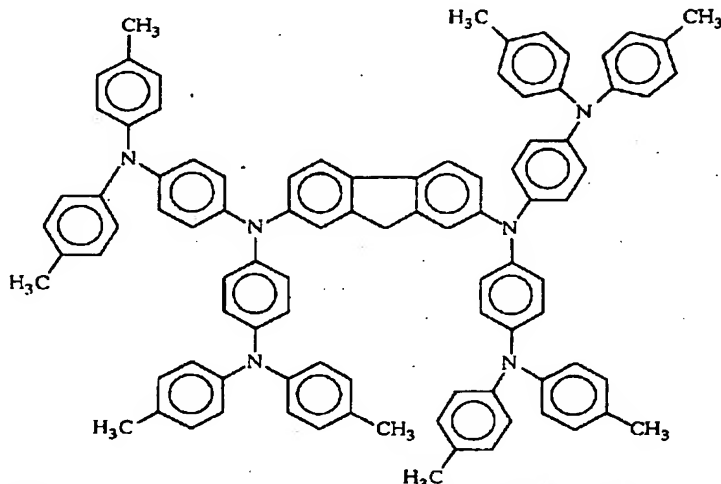


【0048】で示されるジアミンは、芳香族または脂肪族のテトラカルボン酸ジ無水物と反応させることでポリアミド酸を得られ、さらに加熱等で脱水閉環することにより耐熱性の高いポリイミドを得ることができる。

【0049】また、

【0050】

【化14】



【0051】で示す化合物はN-(4-ヨードフェニル)-ビス(4-メトキシフェニル)アミンとジアミノフルオレンをウルマン反応させたもので、本発明の(化1)の構造が2分子が剛直な連接基で結合しているため耐熱性が高く、結晶化し難い構造を持つ。

【0052】さらに、陽極と発光層間の仕事関数の値の段差を0.5 eV以下に小さくし正孔注入効率の向上、正孔注入輸送層材料と発光層材料とのエキサイプレックス形成防止、層間の密着性向上、劣化防止、色調の調整

などの目的で、分子量245~2000の(化1)で表せる以外の低分子正孔注入輸送材料を正孔注入輸送層中の1層以上の層として重ねて用いることもできる。

【0053】分子量245~2000の(化1)で表せる以外の低分子正孔注入輸送材料の例としては、化3~化5の正孔輸送材料、CuPcや塩素化銅フタロシアニン、テトラ(t-ブチル)銅フタロシアニン等の金属フタロシアニン類および無金属フタロシアニン類、キナクリドン、ピロピロール化合物等の分子量245~20

00の低分子正孔注入輸送材料が上げられるが、特にこの例に限定されるわけではない。

【0054】この際に各層は真空蒸着法、または有機溶媒に溶かしてスピンコート法、ディップコート法、ロールコート法等各種の製膜方法を適用することができる。正孔注入輸送層の膜厚は5～100nmで、好ましくは50nm程度に形成される。

【0055】次に、正孔注入輸送層(3)上に有機発光層(4)を形成する。

【0056】有機発光層(4)は、可視領域に強い蛍光を有する任意の蛍光体を1種以上含む層である。固体状態で強い蛍光があり平滑な膜を形成でき、成膜性が良い場合には蛍光体のみで有機発光層(4)を形成可能であるが、固体状態で蛍光が消光したり、平滑な膜を形成できない場合には正孔注入輸送材料または電子注入輸送材料中、または適当な樹脂バインダー中に適当な濃度に分散させて用いることができる。

【0057】蛍光体の例としては、アントラセン、サリチル酸塩、ピレン、コロネン、ペリレン、ルブレン、テトラフェニルブタジエン、9,10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン、8-キノリノラートリチウム、Alq、トリス(5,7-ジクロロ,8-キノリノラート)アルミニウム錯体、トリス(5-クロロ-8-キノリノラート)アルミニウム錯体、ビス(8-キノリノラート)亜鉛錯体、トリス(5-フルオロ-8-キノリノラート)アルミニウム錯体、トリス(4-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラート)アルミニウム錯体、トリス(4-メチル-5-シアノ-8-キノリノラート)アルミニウム錯体、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラート)[4-(4-シアノフェニル)フェノラート]アルミニウム錯体、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラート)[4-(4-シアノフェニル)フェノラート]アルミニウム錯体、トリス(8-キノリノラート)スカンジウム錯体、ビス[8-(パラートシル)アミノキノリン]亜鉛錯体およびカドミウム錯体、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノラート)ベリリウム錯体(以下BeBq<sub>2</sub>と略す)、1,2,3,4-テトラフェニルシクロペンタジエン、ペンタフェニルシクロペンタジエン、ポリ-2,5-ジヘプチルオキシ-p-フェニレンビニレン、あるいは特開平4-31488号公報、米国特許第5,141,671号明細書、同4,769,292号明細書中で言及されている蛍光物質やN,N'-ジアリール置換ピロ

ロピロール化合物等があげられる。

【0058】これらの有機発光層材料の成膜方法は真空蒸着法、累積膜法、スピンコート等の方法でコーティングすることにより行なわれる。

【0059】有機発光層(4)の膜厚は、単層または多層に形成する場合においても100nm以下であり、好ましくは5～50nmである。また、これらの蛍光性ポリマーや分子にビニル基、アクリル基、メタクリロイルオキシメチル基、メタクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシエチル基、アクリロイル基、アクリロイルオキシメチル基、アクリロイルオキシエチル基、シンナモイル基、スチレンメチルオキシ基、プロピオロイル基、プロパルギル基、メルカプト基等の重合性、架橋性の基を導入した材料を用いて成膜後に熱、光、放射線、酸化剤で重合、架橋することもできる。

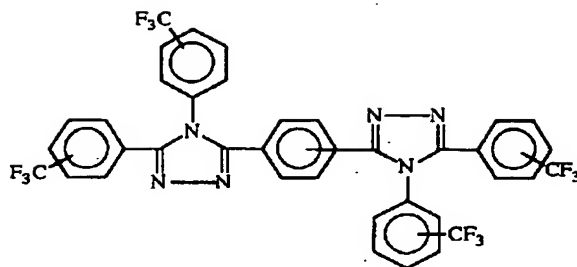
【0060】また、有機発光層(4)中の蛍光体は、発光波長変換、発光波長拡大、発光効率向上等のために、クマリン系やキナクリドン系、ペリレン系、ピラン系、ピロピロール系等の蛍光体を、1種類以上ゲスト発光体としてホスト発光母体中にドーピングするか、多種類の蛍光体の発光層を2層以上積層してもよく、そのうちの一方は赤外域または紫外域に蛍光を示すものであってもよい。

【0061】次に、有機発光層(4)上に有機電子注入輸送層(6)を積層する場合、有機電子注入輸送材料の好ましい条件は、電子移動度が大きく、LUMOのエネルギーレベルが有機発光層材料のLUMOのエネルギーレベルと同程度から陰極材料のフェルミレベル(仕事関数)の間にあり、仕事関数が有機発光層材料より0.7eV以上大きく、正孔が陰極の方に通り抜けてしまうのを防ぐ性能が高く、成膜性が良いことである。さらに陽極(2)が不透明で、透明もしくは半透明の陰極(5)から光を取り出す構成の素子においては、少なくとも有機発光層材料の蛍光波長領域において実質的に透明である必要がある。

【0062】有機電子注入輸送層の例としては、BPBD、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、および浜田らの合成したオキサジアゾール誘導体(日本化学会誌、1540頁、1991年)、特開平7-90260号公報で述べられているトリアゾール化合物、

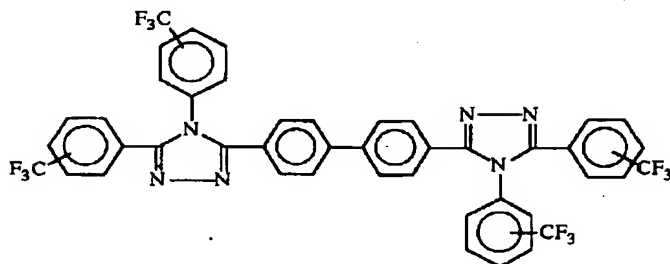
【0063】

【化15】



【0064】

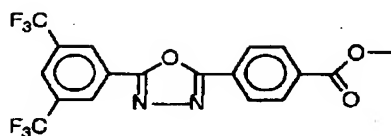
【化16】



【0065】で表されるトリアゾール化合物、

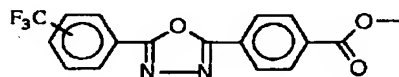
【0066】

【化17】



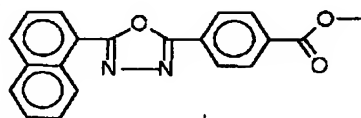
【0067】

【化18】



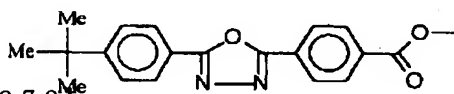
【0068】

【化19】



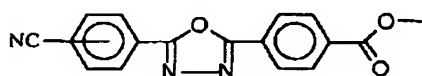
【0069】

【化20】



【0070】

【化21】



【0071】で表される基を含む分子量2000以下の

低分子、または(化17)から(化21)の基を側鎖に含むポリスチレン等の高分子があり、

【0072】サイエンス誌第267 巻1969頁(1995年)記載のMarko Strukelj等によるPoly(p-phenylenevinylene)発光層の上に設けられた1, 2-Bis(3-hydroxy)phenyl-4-(3-trifluoromethylphenyl)-triazoleとDecafluorobiphenylの脱ふつ化水素縮合ポリマー等の化合物、その他、炭化シリコン、アモルファスシリコン膜等の無機半導体や光導電性膜が挙げられるが、何が用いられるかは発光層材料のエネルギーレベルにより決められるものであり、上記例に特に限定されるものではないし、用いる発光層材料によっては上記例の材料を用いても効果がない場合もある。

【0073】また、ホスト発光母体中にゲスト発光体をドーピングして発光層を形成した場合には、ホスト発光母体のみの層を有機電子注入輸送層として用いることも可能である。

【0074】有機電子注入輸送層(6)の成膜方法は、スピコート法等の方法で塗布、または真空蒸着法、CVD法、累積膜法等の方法により行なわれ、1nm~1μmの厚さに単層、または多層で成膜される。

【0075】次に陰極(5)を有機発光層(4)または有機電子注入輸送層(6)上に形成する。陰極は、電子注入を効果的に行なうために有機発光層(4)または電子注入輸送層(6)と接する面に低仕事関数の物質を用いるとより効果的である。陰極を構成する材料はMg、Al等の金属単体、または低仕事関数と安定性を両立させるため、低仕事関数なLi、Mg、Ca、Sr、La、Ce、Er、Eu、Sc、Y、Yb等の金属を1種以上と、安定なAg、Al、In、Sn、Zn、Mn、Ti、Zr等の金属元素との合金系が用いられる。

【0076】陰極の形成方法は、材料に応じて、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、反応性蒸着法、イオンプレーティング法を用いたり、合金ターゲットを用いてスパッタリング法により陰極を成膜することができる。陰極(5)を多成分合金で形成する場合は、抵抗加熱法により $10^{-5}$ Torrオーダー以下の真空度の下で成分ごとに別々の蒸着源から水晶振動子式膜厚計でモニターしながら共蒸着することにより行うことができる。

【0077】アルカリ金属を含む低仕事関数陰極を用いた場合には、特に仕事関数が小さくなり電子注入効率が向上する。例えば、AlやMgにLi等アルカリ金属を20モル%程度添加した場合は3.0~3.2eVに低下するが、これ以上高濃度に添加した場合、腐食しやすくなる。

【0078】そこで、アルカリ金属を20モル%以下含む陰極合金層は、0.5~40nm程度の厚さに成膜した後、さらにその上に50~300nm程度アルカリ金属を含まないAl、In、Ti、Ag等の金属層を成膜し、保護および導電補助層を形成することが望ましい。このような陰極構成はLi、Mg等の低仕事関数で蒸気圧が高い金属をAl等の蒸気圧が低い金属中に0.1重量%以下含む合金を蒸着することにより、共蒸着でなくとも有機発光層界面には数モル%程度のLiやMg濃度に陰極を形成することができる。陰極の厚さは、保護および導電補助層を含めて10~300nm程度の膜厚で形成される。

【0079】次に素子の有機層や電極の酸化を防ぐために素子上に封止層(7)を形成する。封止層(7)は、陰極(5)の形成後直ちに形成する。封止層材料の例としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{GeO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}$ 等の酸化物(1酸化物は多少化学量論比からずれていることもある)、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{FeF}_3$ 等の沸化物、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{GeS}$ 、 $\text{SnS}$ 等の硫化物等のガスおよび水蒸気バリアー性の高い無機化合物があげられるが、上記例に限定されるものではない。これらを単体または複合化、または多層化して蒸着法、反応性蒸着法、CVD法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等により成膜する。

【0080】抵抗加熱方式で蒸着する場合には、低温で蒸着できる $\text{GeO}$ を蒸発材料として用いることが望ましい。陰極の酸化防止のために、封止層中、または封止層に接する面上にLi等のアルカリ金属やCa、Mg等のアルカリ土類金属、Eu等の希土類金属の層を設けるか、封止用無機化合物とそれらの金属との混合層を設けてもよい。

【0081】さらに、湿気の浸入を防ぐために、ハーメチックシールによりEL素子の基板を真空中で密封するか、市販の低吸湿性の光硬化性接着剤、エポキシ系接着剤、シリコン系接着剤、架橋エチレン-酢酸ビニル共

重合体接着剤シート等の接着性樹脂や低融点ガラス等の接着材料(8)を用いて、ガラス板等の封止板(9)の周囲または全面を接着し密封する。ガラス板以外にも、金属板、プラスチック板等を用いることもできる。接着材料(8)中にシリカゲルやゼオライト等の乾燥剤を混合しておいても良いし、封止層(7)上や封止板(9)の内面にシリカゲルやゼオライト、カルシア等の乾燥剤やアルカリ金属やアルカリ土類金属、希土類などからなるゲッター材の層を形成しておいても良い。

【0082】以上のように構成した有機薄膜EL素子は、有機正孔注入輸送層(3)側を正として電源(12)にリード線(13)で接続し直流電圧を印加することにより発光するが、交流電圧を印加した場合にも正孔注入輸送層(3)側の電極が正に電圧印加されている間は発光する。

【0083】本発明による有機薄膜EL素子を基板上に2次元に配列することにより文字や画像を表示可能な薄型ディスプレイを作ることができる。さらに赤、青、緑の3色の発光素子を2次元に配列するか、白色発光素子とカラーフィルターを組み合わせてカラーディスプレイ化も可能である。

【0084】

【実施例】

<実施例1>透明絶縁性の基板(1)として、厚さ1.1mmの青板ガラス板上にスパッタリング法で成膜した170nmのITOをエッチングしパターニングした後、使用前に水洗し、イソプロピルアルコール蒸気で乾燥し陽極(2)とした。ITO表面の仕事関数は4.8eVであった。正孔注入輸送層は、まず、正孔注入輸送層(3)として(化2)で表す化合物を70nm真空蒸着した。

【0085】次に、有機発光層(4)としてAlqを40nm蒸着し、その上面に陰極(5)としてMgとAgを蒸着速度比10:1で220nm蒸着した。最後に、封止層(7)として $\text{GeO}$ を1.8 $\mu\text{m}$ 蒸着後、ガラス板(8)を光硬化性樹脂(9)で接着し密封した。この素子は12Vの直流電圧で5480cd/m<sup>2</sup>の黄緑色に安定発光した。使用した(化2)の赤外線吸収スペクトルを図4に示す。

【0086】<比較例1>実施例1と同様に処理した陽極(2)上に、正孔注入輸送層(3)として分子量517のTPD(化5)で表す化合物を70nm真空蒸着した。有機発光層(4)以下は実施例1と同様に素子を作製した。この素子は12Vの直流電圧では191cd/m<sup>2</sup>、16Vの直流電圧で最高輝度3286cd/m<sup>2</sup>であり実施例1の素子よりも高い駆動電圧を要した。

【0087】<実施例2>実施例1と同様に処理した後、さらにArプラズマ洗浄した陽極(2)上に、第一正孔注入輸送層(10)として(化7)で表す化合物を56nm真空蒸着した。さらに第2正孔注入輸送層(1

1) として分子量517のTPD (化5) を5 nmの厚さで真空蒸着した。

【0088】有機発光層 (4) 以下は実施例1と同様に素子を作製した。この素子は12 Vの直流電圧における輝度は16279 cd/m<sup>2</sup> であった。使用した (化7) の赤外線吸収スペクトルを図5に示す。

【0089】<実施例3>実施例2と同様に処理した陽極 (2) 上に第1正孔注入輸送層 (10) として (化2) で表す化合物を45 nm真空蒸着し、第2正孔注入輸送層 (11) として分子量517のTPD (化5) を5 nmの厚さで真空蒸着した。

【0090】次に、有機発光層 (4) としてBeBq<sub>2</sub> を45 nm蒸着し、その上面に陰極 (5) としてAlとLiを蒸着速度比5:1で60 nm蒸着した後に、Alのみ180 nm積層した。最後に、封止層 (7) としてGeOを1.6 μm蒸着後、ガラス板 (8) を光硬化性樹脂 (9) で接着し密封した。この素子は3 Vの直流電圧で45 cd/m<sup>2</sup> の青緑色に安定発光し、4 Vで645 cd/m<sup>2</sup>、(3.0 lm/W)、12 Vにおける輝度は20740 cd/m<sup>2</sup> であった。

【0091】<実施例4>実施例2と同様に処理した陽極 (2) 上に第一正孔注入輸送層 (10) として (化2) で表す化合物を45 nm真空蒸着した。さらに、第2正孔注入輸送層 (11) として、分子量517のTPD (化5) を10 nmの厚さで真空蒸着した。

【0092】次に、有機発光層 (4) としてAlqにキナクリドン共蒸着により約0.6%ドーピングした。次に有機電子注入輸送層 (6) としてBeBq<sub>2</sub> を40 nm蒸着し、その上面の陰極 (5) 以下は実施例1と同様に素子を作製した。この素子は9 Vの直流電圧印加で29110 cd/m<sup>2</sup> の黄緑色に発光した。

【0093】

【発明の効果】以上により本発明の有機薄膜EL素子は、(化1) に示す仕事関数が小さく正孔注入輸送特性に優れた化合物を用いることで、12 Vの直流電圧で数千 cd/m<sup>2</sup> 以上の高輝度なEL発光が可能で、3~4 Vの低電圧でもLCD用バックライトとして用いる輝度のEL発光が得られるという優れた効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機薄膜EL素子の断面の構造の一例を示す説明図である。

【図2】本発明の有機薄膜EL素子の断面の構造の一例を示す説明図である。

【図3】本発明の有機薄膜EL素子の断面の構造の一例を示す説明図である。

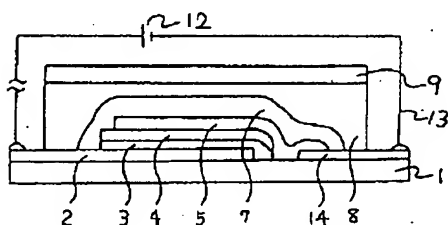
【図4】本発明の一実施例による (化2) の赤外線吸収スペクトルである。島津フーリエ変換赤外分光光度計FTIR-8100MでKBr法により測定した。波数3100~3700/cmのブロードな吸収は水分による。

【図5】本発明の一実施例による (化7) の赤外線吸収スペクトルである。島津フーリエ変換赤外分光光度計FTIR-8100MでKBr法により測定した。波数2300~2400/cmの凹みは空気中の二酸化炭素により、波数3100~3700/cmのブロードな吸収は水分による。

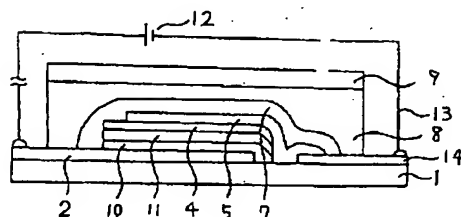
【符号の説明】

1…基板 2…陽極 3…正孔注入輸送層 4…有機発光層 5…陰極  
6…有機電子注入輸送層 7…封止層 8…接着性材料層 9…封止板  
10…第1正孔注入輸送層 11…第2正孔注入輸送層  
12…電源  
13…リード線 14…陰極取り出し口

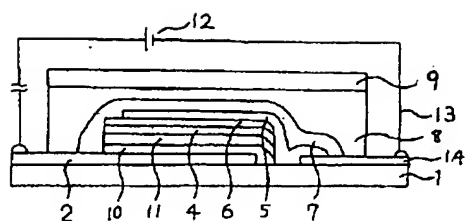
【図1】



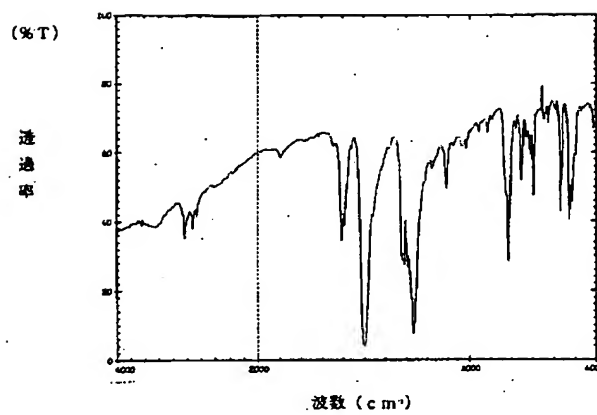
【図2】



【图3】



【图4】



【图5】

